

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3975751号  
(P3975751)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>G O 3 F</b>	<b>7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 3 F	7/039 6 O 1
<b>H O 1 L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L	21/30 5 O 2 R

請求項の数 1 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2002-9936 (P2002-9936)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成14年1月18日(2002.1.18)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2003-215805 (P2003-215805A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成15年7月30日(2003.7.30)	(74) 代理人	100100985
審査請求日	平成16年7月14日(2004.7.14)		弁理士 福沢 俊明
		(72) 発明者	宮松 隆
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール
			株式会社内
		(72) 発明者	石井 寛之
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール
			株式会社内

最終頁に続く

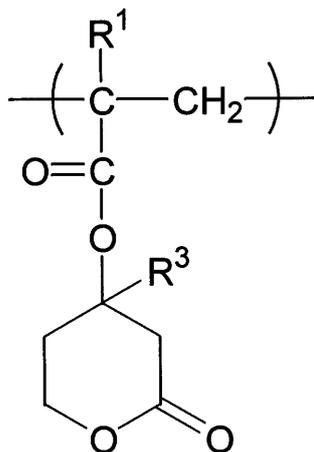
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

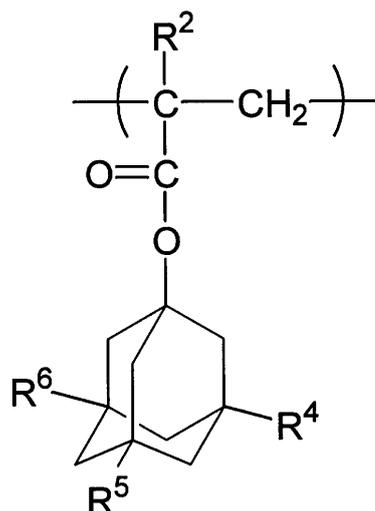
【請求項1】

(A) 下記一般式(I-1)で表される繰り返し単位と下記一般式(I-2)で表される繰り返し単位および下記一般式(II)で表される繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化1】



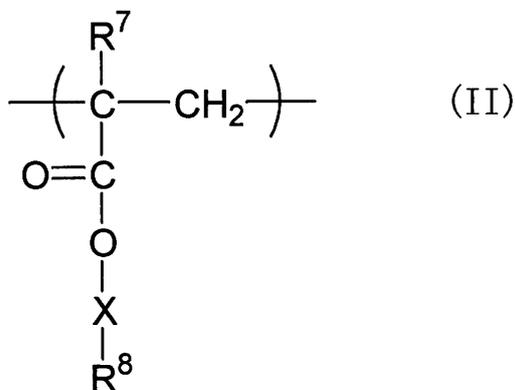
(I-1)



(I-2)

〔一般式 (I-1) および一般式 (I-2) において、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^3$  は水素原子または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は相互に独立に水素原子またはヒドロキシル基を示し、かつ  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  の少なくとも 1 つがヒドロキシル基である。〕

## 【化2】



(II)

〔一般式 (II) において、 $\text{R}^7$  は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{X}$  は単結合または  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})-$  を示し、 $\text{R}^8$  は、 $\text{X}$  が単結合のとき、1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、2 - メチル - 2 - ノルボルニル基、2 - エチル - 2 - ノルボルニル基または 2 - エチル - 2 - アダマンチル基を示し、 $\text{X}$  が  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})-$  のとき、1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、2 - メチル - 2 - ノルボルニル基、2 - エチル - 2 - ノルボルニル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基または 2 - エチル - 2 - アダマンチル基を示す。〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

10

20

30

40

50

**【従来の技術】**

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 μm以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0.20 μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることが

10

できるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248 nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193 nm）が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。

化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボ

20

**【0003】**

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、

30

現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性

40

**【0004】**

また、化学増幅型感放射線性樹脂組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。

しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸

50

により比較的解離し難い基（例えば、*t*-ブチルエステル基、*t*-ブチルカーボネート基等の*t*-ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によると、前記課題は、

(A) 下記一般式(I-1)で表される繰り返し単位と下記一般式(I-2)で表される

20

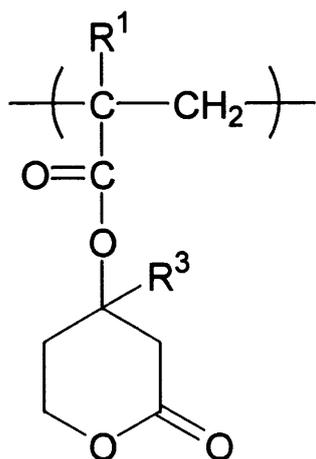
繰り返し単位および下記一般式(II)で表される繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、並びに

(B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

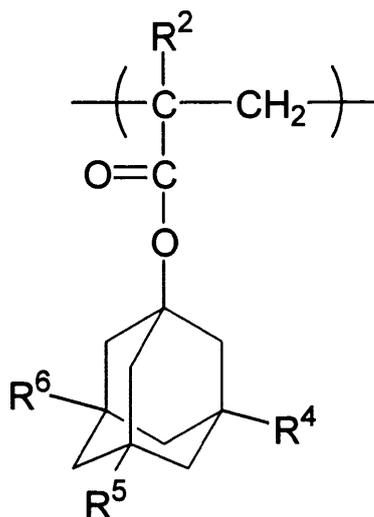
によって達成される。

【0007】

【化3】



(I-1)



(I-2)

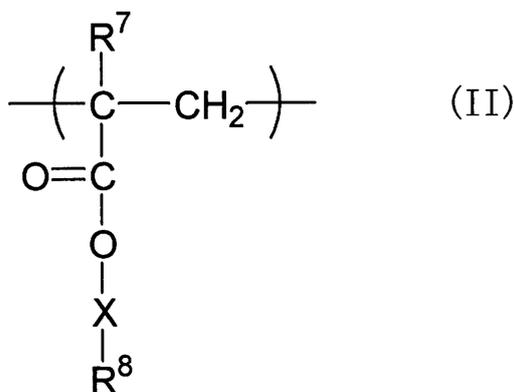
30

40

〔一般式(I-1)および一般式(I-2)において、 $R^1$  および  $R^2$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 $R^3$  は水素原子または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は相互に独立に水素原子またはヒドロキシル基を示し、かつ  $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  の少なくとも1つがヒドロキシル基である。〕

【0008】

【化4】



〔一般式(II)において、 $\text{R}^7$  は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{X}$  は単結合または  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})-$  を示し、 $\text{R}^8$  は、 $\text{X}$  が単結合のとき、1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、2 - メチル - 2 - ノルボルニル基、2 - エチル - 2 - ノルボルニル基または 2 - エチル - 2 - アダマンチル基を示し、 $\text{X}$  が  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})-$  のとき、1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、2 - メチル - 2 - ノルボルニル基、2 - エチル - 2 - ノルボルニル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基または 2 - エチル - 2 - アダマンチル基を示す。〕

#### 【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### (A) 成分

本発明における(A)成分は、前記一般式(I-1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(I-1)」という。)と前記一般式(I-2)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(I-2)」という。)および前記一般式(II)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(II)」という。)を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂(A)を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに樹脂(A)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

#### 【0010】

一般式(I-1)において、 $\text{R}^3$  の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

一般式(I-1)における $\text{R}^3$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。

#### 【0011】

好ましい繰り返し単位(I-1)の具体例としては、

$\text{R}^3$  が水素原子であり、 $\text{R}^1$  が水素原子であるアクリル系繰り返し単位；  
 $\text{R}^3$  がメチル基であり、 $\text{R}^1$  が水素原子であるアクリル系繰り返し単位；  
 $\text{R}^3$  が水素原子であり、 $\text{R}^1$  がメチル基であるメタクリル系繰り返し単位；  
 $\text{R}^3$  がメチル基であり、 $\text{R}^1$  がメチル基であるメタクリル系繰り返し単位  
 等を挙げることができる。

これらの好ましい繰り返し単位(I-1)のうち、特に、 $\text{R}^3$  がメチル基であり、 $\text{R}^1$  が水素原子であるアクリル系繰り返し単位； $\text{R}^3$  がメチル基であり、 $\text{R}^1$  がメチル基であるメタクリル系繰り返し単位が好ましい。

#### 【0012】

10

20

30

40

50

また、繰り返し単位 ( I - 2 ) の具体例としては、

$R^4$  がヒドロキシル基であり、 $R^2$  が水素原子であるアクリル系繰り返し単位；

$R^4$  および  $R^5$  がヒドロキシル基であり、 $R^2$  が水素原子であるアクリル系繰り返し単位；

$R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  がヒドロキシル基であり、 $R^2$  が水素原子であるアクリル系繰り返し単位；

$R^4$  がヒドロキシル基であり、 $R^5$  がメチル基であり、 $R^2$  がメチル基であるメタクリル系繰り返し単位；

$R^4$  および  $R^5$  がヒドロキシル基であり、 $R^6$  がメチル基であり、 $R^2$  がメチル基であるメタクリル系繰り返し単位；

$R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  がヒドロキシル基であり、 $R^2$  がメチル基であるメタクリル系繰り返し単位

を挙げることができる。

これらの繰り返し単位 ( I - 2 ) のうち、特に、 $R^4$  がヒドロキシル基であり、 $R^2$  が水素原子であるアクリル系繰り返し単位； $R^4$  がヒドロキシル基であり、 $R^5$  がメチル基であり、 $R^2$  がメチル基であるメタクリル系繰り返し単位が好ましい。

樹脂 ( A ) において、繰り返し単位 ( I - 1 ) および繰り返し単位 ( I - 2 ) はそれぞれ単独でまたは 2 種以上が存在することができる。

#### 【 0 0 2 1 】

樹脂 ( A ) において、繰り返し単位 ( II ) は単独でまたは 2 種以上が存在することができる。

#### 【 0 0 2 2 】

樹脂 ( A ) は、繰り返し単位 ( I - 1 )、繰り返し単位 ( I - 2 ) および繰り返し単位 ( II ) 以外の繰り返し単位 ( 以下、「他の繰り返し単位」という。 ) を 1 種以上有することができる。

他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、

(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ( 4 - メトキシシクロヘキシル ) オキシカルボニルエチル等の (メタ)アクリル酸エステル類；

- ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、- ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、- ヒドロキシメチルアクリル酸 n - プロピル、- ヒドロキシメチルアクリル酸 n - ブチル等の - ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；

#### 【 0 0 2 3 】

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、- クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル (メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

N - ビニル - カプロラクタム、N - ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸 ( 無水物 ) 類；

(メタ)アクリル酸 2 - カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4 - カルボキシブチル等の不飽和カルボン酸のカルボキシル基含有エステル類

10

20

30

40

50

等の単官能性単量体や、

【0024】

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体を挙げることができる。

10

【0025】

樹脂(A)において、繰り返し単位(I-1)の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、5~70モル%、好ましくは5~60モル%、さらに好ましくは10~50モル%である。この場合、繰り返し単位(I-1)の含有率が5モル%未満では、溶剤への溶解性や、レジストとしての基板に対する密着性、現像性等が低下する傾向があり、一方70モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、繰り返し単位(I-2)の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、5~40モル%、好ましくは10~40モル%、さらに好ましくは10~30モル%である。この場合、繰り返し単位(I-2)の含有率が5モル%未満では、レジストとしてのドライエッチング耐性が低下する傾向があり、一方40モル%を超えると、レジストパターンの形成時に、パターンの倒れや剥がれ、あるいは膨潤が起りやすくなる傾向がある。

20

【0026】

また、繰り返し単位(II)の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、10~70モル%、好ましくは15~60モル%、さらに好ましくは20~60モル%である。この場合、繰り返し単位(II)の含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方70モル%を超えると、レジストとしてのコントラストが低下する傾向がある。

さらに、他の繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

30

【0027】

樹脂(A)は、例えば、各繰り返し単位に対応する単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。

40

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記重合における反応温度は、通常、40~120℃、好ましくは50~90℃であり、反応時間は、通常、1~48時間、好ましくは1~24時間である。

【0028】

本発明における樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それに

50

より、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

#### 【0029】

樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000~300,000、好ましくは4,000~200,000、さらに好ましくは5,000~100,000である。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

10

また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。

本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0030】

##### (B)成分

本発明における(B)成分は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線による露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。

20

酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

このような酸発生剤(B)としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤(B)の例としては、下記のを挙げることができる。

#### 【0031】

オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

30

好ましいオニウム塩化合物の具体例としては、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム

40

10-カンファースルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニ

50



- エトキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n  
- オクタンスルホネート、

1 - { 1 - ( 4 - n - プロポキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - n - プロポキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - n - プロポキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - { 1 - ( 4 - i - プロポキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - i - プロポキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - i - プロポキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

10

【 0 0 3 5 】

1 - { 1 - ( 4 - n - ブトキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - n - ブトキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - n - ブトキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - { 1 - ( 4 - t - ブトキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - t - ブトキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - t - ブトキシカルボニルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

20

1 - { 1 - { 4 - ( 2 - テトラヒドロフラニルオキシ) ナフチル } } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - { 4 - ( 2 - テトラヒドロフラニルオキシ) ナフチル } } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - { 4 - ( 2 - テトラヒドロフラニルオキシ) ナフチル } } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - { 1 - { 4 - ( 2 - テトラヒドロピラニルオキシ) ナフチル } } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - { 4 - ( 2 - テトラヒドロピラニルオキシ) ナフチル } } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - { 4 - ( 2 - テトラヒドロピラニルオキシ) ナフチル } } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

30

【 0 0 3 6 】

1 - { 1 - ( 4 - ベンジルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - ベンジルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - ベンジルオキシナフチル) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - ( 1 - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - ( 1 - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - ( 1 - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

40

1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート

等を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

ハロゲン含有化合物：

50

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - メトキシフェニルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、1 - ナフチルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等の(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体や、1, 1 - ビス(4' - クロロフェニル) - 2, 2, 2 - トリクロロエタン等を挙げることができる。

ジアゾケトン化合物：

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3 - ジケト - 2 - ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

10

好ましいジアゾケトンの具体例としては、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロリド、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0038】

スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 - ケトスルホン、 - スルホニルスルホンや、これらの化合物の - ジアゾ化合物等を挙げることができる。

20

好ましいスルホン化合物の具体例としては、4 - トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物：

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、パーフルオロ - n - オクタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、N - ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N - ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、N - ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

30

【0039】

これらの酸発生剤(B)のうち、特に、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビス(4 - t - プチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4 - t - プチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス(4 - t - プチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2 - オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジメ

40

50

チルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0040】

1 - { 1 - ( 4 - ヒドロキシナフチル ) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - ヒドロキシナフチル ) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - ヒドロキシナフチル ) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - n - ブトキシナフチル ) } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - n - ブトキシナフチル ) } テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - { 1 - ( 4 - n - ブトキシナフチル ) } テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、 1 - ( 1 - ナフチルアセトメチル ) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - ( 1 - ナフチルアセトメチル ) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - ( 1 - ナフチルアセトメチル ) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、 1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

10

【0041】

トリフルオロメタンスルホニルピシクロ[ 2 . 2 . 1 ]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、 ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルピシクロ[ 2 . 2 . 1 ]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、 パーフルオロ - n - オクタンスルホニルピシクロ[ 2 . 2 . 1 ]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、 N - ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、 N - ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 N - ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、 1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート  
等が好ましい。

20

【0042】

本発明において、酸発生剤 ( B ) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

酸発生剤 ( B ) の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂 ( A ) 100重量部に対して、通常、0.1 ~ 10重量部、好ましくは0.5 ~ 7重量部である。この場合、酸発生剤 ( B ) の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0043】

各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤 ( B ) から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

40

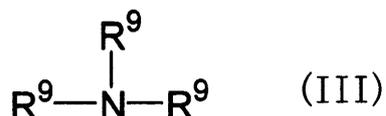
このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間 ( PED ) の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式 ( III )

【0044】

【化5】



〔一般式(III)において、各R<sup>9</sup>は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0045】

で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0046】

含窒素化合物(イ)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類;ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類;トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類;アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0047】

含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

【0048】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-

10

20

30

40

50

メチル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N' N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、

N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - メチルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール等の N - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。

#### 【0049】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1 - ジメチルウレア、1, 3 - ジメチルウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチルウレア、1, 3 - ジフェニルウレア、トリ - n - ブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4 - ヒドロキシキノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3 - ピペリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、モルホリン、4 - メチルモルホリン、1, 4 - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン等を挙げることができる。

#### 【0050】

これらの含窒素有機化合物のうち、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等が好ましく、またアミド基含有化合物の中ではN - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物の中ではイミダゾール類が好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

#### 【0051】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を有する脂環族添加剤を配合することができる。

このような脂環族添加剤としては、例えば、

1 - アダマンタンカルボン酸 t - ブチル、1 - アダマンタンカルボン酸 t - ブトキシカルボニルメチル、1, 3 - アダマンタンジカルボン酸ジ - t - ブチル、1 - アダマンタン酢酸 t - ブチル、1 - アダマンタン酢酸 t - ブトキシカルボニルメチル、1, 3 - アダマンタンジ酢酸ジ - t - ブチル等のアダマンタン誘導體類；

デオキシコール酸 t - ブチル、デオキシコール酸 t - ブトキシカルボニルメチル、デオキ

10

20

30

40

50

シコール酸 2 - エトキシエチル、デオキシシコール酸 2 - シクロヘキシルオキシエチル、デオキシシコール酸 3 - オキソシクロヘキシル、デオキシシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシシコール酸エステル類；

リトコール酸 t - ブチル、リトコール酸 t - ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2 - エトキシエチル、リトコール酸 2 - シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3 - オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類や、

2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( アダマンチルカルボニルオキシ ) ヘキサンを挙げる事ができる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

脂環族添加剤の配合量は、樹脂 ( A ) 100 重量部に対して、通常、50 重量部以下、好ましくは 30 重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が 50 重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

#### 【 0052 】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n - オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n - ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、K P 3 4 1 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 )、ポリフロン No . 7 5 , 同 No . 9 5 ( 共栄社化学 ( 株 ) 製 )、エフトップ E F 3 0 1 , 同 E F 3 0 3 , 同 E F 3 5 2 ( トーケムプロダクツ ( 株 ) 製 )、メガファックス F 1 7 1 , 同 F 1 7 3 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 )、フロラード F C 4 3 0 , 同 F C 4 3 1 ( 住友スリーエム ( 株 ) 製 )、アサヒガード A G 7 1 0 , サーフロン S - 3 8 2 , 同 S C - 1 0 1 , 同 S C - 1 0 2 , 同 S C - 1 0 3 , 同 S C - 1 0 4 , 同 S C - 1 0 5 , 同 S C - 1 0 6 ( 旭硝子 ( 株 ) 製 ) 等を挙げる事ができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂 ( A ) と酸発生剤 ( B ) との合計 100 重量部に対して、通常、2 重量部以下である。

さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げる事ができる。

#### 【 0053 】

##### 組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5 ~ 50 重量 %、好ましくは 10 ~ 25 重量 % となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径 0 . 2 μ m 程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2 - ブタノン、2 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ブタノン、2 - ヘキサノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、2 - ヘプタノン、2 - オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3 - メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2 - メチルシクロヘキサノン、2, 6 - ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - s e c - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエ

10

20

30

40

50

ーテルアセテート類；

2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 n - プロピル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 i - プロピル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 n - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 i - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 sec - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 t - ブチル等の 2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル等の 3 - アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0054】

n - プロピルアルコール、i - プロピルアルコール、n - ブチルアルコール、t - ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\epsilon$  - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン

等を挙げることができる。

【0055】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3 - アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。

【0056】

#### レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。

前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤 (B) から発生した酸の作用によって、樹脂 (A) 中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理 (以下、「PB」という。) を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー (波長193nm) あるいは

10

20

30

40

50

はKrFエキシマレーザー（波長248nm）が好ましい。

本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂（A）中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200、好ましくは50～170である。

#### 【0057】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されている

10

ように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等の

20

アルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

#### 【0058】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

30

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

40

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

#### 【0059】

##### 【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

50

Mw :

東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

放射線透過率:

組成物溶液を石英ガラス上にスピコートにより塗布し、90に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚0.34 $\mu$ mのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0060】

感度:

基板として、表面に膜厚820のARC25(ブルワー・サイエンス(Brewer Science)社製)膜を形成したシリコンウエハー(ARC25)を用い、各組成物溶液を、基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34 $\mu$ mのレジスト被膜に、(株)ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置(レンズ開口数0.55、露光波長193nm)により、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.15 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度:

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0061】

ドライエッチング耐性:

組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚0.5 $\mu$ mのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置(Pinnacle8000)を用い、エッチングガスをCF<sub>4</sub>とし、ガス流量75sccm、圧力2.5mTorr、出力2,500Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、クレゾールノボラック樹脂からなる被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

パターン形状:

線幅0.15 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形状断面の下辺寸法Lbと上辺寸法Laとを走査型電子顕微鏡により測定し、0.85 La/Lb 1を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”とし、0.85 > La/Lbのとき、パターン形状が“テーパ状”とした。

【0062】

樹脂合成例1

窒素雰囲気下で、メバロニックラクトンメタクリレート22g、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル17.5gおよびメタクリル酸1-メチルシクロペンチル10.5を2-ブタノン150gに溶解して均一溶液としたのち、重合開始剤としてアゾビスイソ吉草酸メチル3.3gを加え、窒素雰囲気下で80に加熱して、6時間重合した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却して、2-ブタノン100gを添加したのち、2-ヘプタン1,000g中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、洗浄し、真空乾燥して、樹脂37.5g(収率75重量%)を得た。

この樹脂は、Mwが9,100であり、メバロニックラクトンメタクリレート、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルおよびメタクリル酸1-メチルシクロペンチルの

10

20

30

40

50

共重合モル比が 45 / 30 / 25 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-1) とする。

【0063】

樹脂合成例 2

窒素雰囲気下で、メバロニックラクトンメタクリレート 22.5 g、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 10.7 g およびメタクリル酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル 16.8 g を 2 - ブタノン 150 g に溶解して均一溶液としたのち、重合開始剤としてアゾビスイソ吉草酸メチル 3.0 g を加え、窒素雰囲気下で 80 に加熱して、6 時間重合した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却して、2 - ブタノン 100 g を添加したのち、2 - ヘプタン 1,000 g 中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、洗浄し、真空乾燥して、樹脂 33.0 g (収率 66 重量%) を得た。

10

この樹脂は、Mw が 8,100 であり、メバロニックラクトンメタクリレート、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルおよびメタクリル酸 2 - エチル - 2 - アダマンチルの共重合モル比が 50 / 20 / 30 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-2) とする。

【0065】

樹脂合成例 4

窒素雰囲気下で、メバロニックラクトンメタクリレート 16.1 g、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 8.2 g および [1 - (2 - メチル - 2 - ノルボルニル) エトキシカルボニル] メタクリレート 25.7 g を 2 - ブタノン 150 g に溶解して均一溶液としたのち、重合開始剤としてアゾビスイソ吉草酸メチル 3.0 g を加え、窒素雰囲気下で 80 に加熱して、6 時間重合した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却して、2 - ブタノン 100 g を添加したのち、2 - ヘプタン 1,000 g 中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、洗浄し、真空乾燥して、樹脂 36.0 g (収率 72 重量%) を得た。

20

この樹脂は、Mw が 9,200 であり、メバロニックラクトンメタクリレート、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルおよび [1 - (2 - メチル - 2 - ノルボルニル) エトキシカルボニル] メタクリレートの共重合モル比が 35 / 15 / 50 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-4) とする。

【0066】

実施例 1、2 および 4 並びに比較例 1

30

表 1 に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を、表 3 に示す。

表 1 における樹脂 (A-1)、樹脂 (A-2) および樹脂 (A-4) 以外の成分は、以下のとおりである。

他の樹脂

a-1: メタクリル酸 t - ブチル / メタクリル酸メチル / メタクリル酸共重合体 (共重合モル比 = 40 / 40 / 20、Mw = 20,000)

酸発生剤 (B)

B-1: 1 - [1 - (4 - n - ブトキシナフチル)] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

40

B-3: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

酸拡散制御剤

C-1: N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール

C-2: 2 - フェニルベンズイミダゾール

他の添加剤

D-1: デオキシコール酸 t - ブチル

溶剤

E-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E-2: 2 - ヘプタン

【0067】

50

【表 1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤 (B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	B-1 (5)	C-2 (0.20)	—	E-1 (600)
実施例 2	A-2 (100)	B-1 (5)	C-2 (0.15)	—	E-2 (600)
実施例 4	A-4 (92)	B-1 (5)	C-1 (0.15)	D-1 (8)	E-2 (450)
比較例 1	a-1 (100)	B-3 (3)	C-1 (0.30)	—	E-1 (600)

10

【 0 0 6 8 】

【表 2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基板の種類	P B		PEB	
			温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)
実施例 1	0.34	ARC 2 5	110	90	130	90
実施例 2	0.34	ARC 2 5	130	90	130	90
実施例 4	0.34	ARC 2 5	130	90	130	90
比較例 1	0.34	ARC 2 5	130	90	130	90

20

30

【 0 0 6 9 】

【表 3】

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 ( $\text{J}/\text{m}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	ドライエッチング 耐性	パターン形状
実施例 1	7 4	1 6 2	0. 1 3	0. 9	良好
実施例 2	7 2	1 6 3	0. 1 3	0. 8	良好
実施例 4	7 2	1 5 9	0. 1 4	0. 9	良好
比較例 1	6 7	1 9 2	0. 1 8	1. 0	テーパー状

40

【 0 0 7 0 】

50

**【発明の効果】**

本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特に、ArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、また現像性および基板に対する接着性も良好であり、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 片岡 敦子

東京都中央区築地二丁目11番24号

ジェイエスアール株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2000-338680(JP,A)

特開2000-347408(JP,A)

特開2000-338673(JP,A)

特開平11-352694(JP,A)

特開平11-012326(JP,A)

特開平10-232490(JP,A)

特開平10-161313(JP,A)

特開2001-215704(JP,A)

特開2001-183836(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,

H01L 21/027